

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) № de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

2.077.143

(21) № d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

71.03017

(15) BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 29 janvier 1971, à 15 h 33 mn.
Date de la décision de délivrance..... 20 septembre 1971.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 41 du 15-10-1971.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) .. C 08 f 19/00//A 61 k 7/00.

(71) Déposant : G A F CORPORATION, résidant aux États-Unis d'Amérique.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Paillet & Martin.

(54) Procédé de fabrication de copolymères quaternaires.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 30 janvier 1970, n. 7.250 aux noms de Eugene Sigmund Barabas et Marvin Michael Fein.*

La présente invention concerne de nouveaux polymères synthétiques, et plus particulièrement certains polymères synthétiques comprenant des copolymères quaternaires de vinyl-pyrrolidone et d'un autre monomère copolymérisable vinylique, 5 ces polymères synthétiques assurant une adhérence plus grande, un meilleur pouvoir de "tenue", et une moindre tendance à former des pellicules que les polymères classiques utilisés dans les préparations pour cheveux.

A notre époque, les polymères ou résines principaux synthétiques, utilisés dans les pulvérisations pour cheveux, lotions fixatives des ondulations et agents de conditionnement de la chevelure comprennent des homopolymères et des copolymères de polyvinylpyrrolidone, des semi-esters d'éthers polyvinyliques et d'anhydride maléique, des copolymères et terpolymères d'acé- 15 tate de polyvinyle et d'acide crotonique, des semi-esters d'éthylène et d'anhydride maléique ainsi que divers autres. A l'exception des homopolymères de vinyl-pyrrolidone, tous les polymères et résines synthétiques précédents qui sont classiquement utilisés dans les pulvérisations pour cheveux, lotions fixatives 20 des ondulations et agents de conditionnement de la chevelure confèrent une raideur aux cheveux leur donnant une apparence anti-naturelle. En outre ces résines et polymères synthétiques donnent parfois lieu à des "pellicules" en quantité excessive, ou bien s'élimine de façon excessive, ce qui rend les préparations les contenant peu satisfaisantes du point de vue commercial. 25

Bien que les homopolymères de polyvinyl-pyrrolidone confèrent un aspect plus naturel, et ce qu'ils sont exempts de certains des inconvénients des autres produits commercialement disponibles, l'application de ces homopolymères ne n'est pas avérée être satisfaisante, pour la "tenue" des cheveux lorsque le taux d'humidité est important. Cet inconvénient de l'application des homopolymères de polyvinyl-pyrrolidone dans les compositions de pulvérisations pour cheveux, lotions fixatives des cheveux et agents de conditionnement de la chevelure a créé le désir et la nécessité de mettre au point d'autres résines et polymères synthétiques pratiquement exempts de tous les inconvénients précédemment signalés. Ceci a été obtenu, conformément à la présente invention.

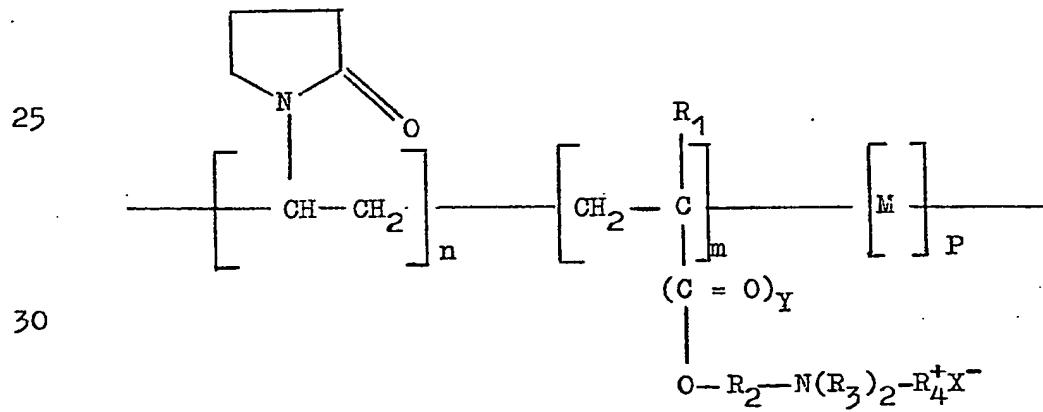
71 03017

2077143

La Demanderesse a découvert maintenant un nouveau type de résine ou de polymère qui est utile comme composition de fixation pour cheveux, comprenant des pulvérisations en aérosol, des agents de conditionnement des cheveux et des lotions fixatives de la chevelure. Ce sont de nouveaux dérivés quaternaires de copolymères de N-vinyl-pyrrolidone, qui sont particulièrement utiles pour des compositions de fixation des cheveux et fournissent un excellent pouvoir de "tenue" et contribuent à donner un "corps" excellent sans les inconvénients de former des pellicules et d'un raidissement, qui sont associés aux matières polymères antérieurement utilisées.

Les polymères selon la présente invention sont solubles à la fois dans l'eau et l'alcool, et on peut les préparer avec des poids moléculaires divers. Les polymères quaternaires à poids moléculaires importants agissent comme étant leurs propres agents épaississants en solutions aqueuses ou alcooliques, les solutions aqueuses ou alcooliques conférant un touché glissant et une facilité d'application sur la chevelure.

En conséquence, la présente invention fournit des polymères quaternaires de formule :



dans laquelle n représente de 20 à 99 moles %, m représente de 35 1 à 80 moles %, p représente de 0 à 50 moles % et n + m + p = 100
y = 1 ou 0, R₁ représente un atome d'hydrogène ou CH₃, R₂ le groupe CH₂ - CH - CH₂ ou C_xH_{2x}, avec x = 2 à 18, R₃ un groupe CH₃, OH

C_2H_5 ou t.-butyle; R_4 un groupe CH_3 , C_2H_5  CH_2 , X un atome de Cl, Br, I, un groupe SO_4 , HSO_4 , CH_3SO_3 et M représente un motif monomère résultant de l'hétéropolymérisation appliquant 5 un monomère facultatif copolymérisable vinylique.

On prépare ces copolymères quaternaires par copolymérisation de N-vinyl-pyrrolidone et d'acrylate (ou de méthacrylate) de dialcoyle(inférieur)-amino-alcoyle (ou d'hydroxyalcoyle) et facultativement aussi un autre monomère copolymérisable vinylique. En prenant 100 % pour base molaire, les motifs de vinylpyrrolidone représentent de 20 à 99 %, les motifs provenant de l'acrylate (ou du méthacrylate) de di-alcoyle(inférieur)aminoalcoyle (ou d'hydroxyalcoyle) constitue entre 1 et 80 % et les motifs provenant de l'autre monomère copolymérisable vinylique 15 constitue entre 0 et 50 %.

Des exemples d'acrylates (ou méthacrylates) de di-alcoyle-inferieur-amino-alcoyle (ou hydroxyalcoyle) que l'on peut utiliser de façon appropriée lors de la production des copolymères quaternaires selon la présente invention comprennent :

- 20 acrylate de diméthylaminométhyle
- méthacrylate de diméthylaminométhyle
- acrylate de diéthylaminométhyle
- méthacrylate de diéthylaminométhyle
- acrylate de diméthylaminocéthyle
- 25 méthacrylate de diméthylaminoéthyle
- acrylate de diméthylamino-2-hydroxypropyle
- méthacrylate de diméthylamino-2-hydroxypropyle
- acrylate de diéthylamino-2-hydroxyéthyle
- méthacrylate de diéthylamino-2-hydroxyéthyle
- 30 acrylate de diméthylaminobutyle
- méthacrylate de diméthylaminobutyle
- méthacrylate de diméthylaminoamyle
- méthacrylate de diéthylaminoamyle
- acrylate de diméthylaminohexyle
- 35 méthacrylate de diéthylaminohexyle
- acrylate de diméthylaminoctyle
- méthacrylate de diméthylaminoctyle
- acrylate de diéthylaminoctyle

méthacrylate de diéthylaminoctyle
méthacrylate de diméthylaminodécyle
méthacrylate de diméthylaminododécyle
acrylate de diéthylaminolauryle
5 méthacrylate de diéthylaminolauryle
 acrylate de diméthylaminostéaryle
 méthacrylate de diméthylaminostéaryle
 acrylate de diéthylaminostéaryle
 méthacrylate de diéthylaminostéaryle
10 méthacrylate de di-t-butylaminoéthyle
 acrylate de di-t-butylaminoéthyle
 éther de vinyle et de diméthylaminoéthyle.

Les monomères vinyliques facultatifs représentés par M dans la formule de structure précédente comprennent un monomère 15 classique quelconque vinylique, copolymérisable avec la N-vinyl-pyrrolidone. Par exemple des monomères classiques vinyliques appropriés comprennent des éthers de vinyle et d'alcoyle, par exemple l'éther de vinyle et de méthyle, l'éther de vinyle et d'éthyle, l'éther de vinyle et d'octyle, etc; l'acide acrylique 20 et l'acide méthacrylique et leurs esters, par exemple l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, etc, des monomères aromatiques vinyliques, par exemple le styrène, l' α -méthyl-styrène, etc, l'acétate de vinyle, le chlorure de vinylidène, l'acrylonitrile et ses dérivés substitués, le méthacrylonitrile et ses 25 dérivés substitués, l'acrylamide et la méthacrylamide et leurs dérivés N-substitués; le chlorure de vinyle, l'acide crotonique et ses esters, etc.

Les nouveaux copolymères quaternisés selon la présente invention se caractérisent en ce qu'ils présentent des motifs 30 récurrents provenant de :

- a) 20 à 99 moles % de vinyl-pyrrolidone,
- b) de 1 à 80 moles % d'acrylate ou de méthacrylate de di-alcoyl(inférieur)-amino alcoyle ou d'un acrylate ou méthacrylate de di-alcoyl(inférieur)amino-hydroxyalcoyle, et
- 35 c) de 0 à 50 moles % d'un monomère vinylique copolymérisable avec la vinyl-pyrrolidone.

On prépare commodément les copolymères selon la présente invention en soumettant une solution de vinyl-pyrrolidone

et du monomère d' amino-acrylate ou d' amino-méthacrylate, avec ou sans le monomère vinylique copolymérisable facultatif, à des conditions qui conduisent la polymérisation vinylique par la double liaison. Par exemple, on peut amorcer de façon appropriée
5 la polymérisation par l'action de radicaux libres, la polymérisation s'effectuant de façon exothermique une fois amorcée. Les catalyseurs à radicaux libres appropriés, commodément utilisés et utilisés de façon appropriée, conformément à la production des copolymères de la présente invention comprennent des peroxydes
10 organiques et minéraux, par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde de di-t.-butyle, etc., des composés azoïques aliphatisques, par exemple l'azo-bis-isobutyronitrile, aussi bien que d'autres catalyseurs formant des radicaux libres, bien connus de la technique de la polymérisation.

15 On conduit de préférence la polymérisation en solution, à température variant entre 50 et 100°C environ ou supérieure, cependant, pour éviter les conditions d'emballlement et pour obtenir un polymère d'un poids moléculaire désirable, on préfère parfois conduire la copolymérisation à température comprise
20 entre 75 et 85°C environ. On effectue de préférence la réaction de copolymérisation en l'absence d'oxygène libre, commodément sous une couverture de gaz inerte comme l'azote, l'argon ou gaz analogue, ou à la pression atmosphérique.

Pour obtenir les polymères selon la présente invention,
25 sous la forme de leurs sels quaternaires, on soumet le polymère après achèvement de la réaction de polymérisation, à un traitement conduisant à la quaternisation du groupe amino tertiaire en utilisant un agent classique de quaternisation. Des agents de quaternisation appropriés comprennent les sulfates de dialcoyle,
30 par exemple le sulfate de diméthyle, le sulfate de diéthyle, etc., un acide alcoylsulfonique, par exemple l'acide méthylsulfonique, l'acide éthyl-sulfonique, etc., des halogénures de benzyle, par exemple le chlorure de benzyle, le bromure de benzyle, l'iodure de benzyle, etc.; des halogénures d'alcoyle, etc.,
35 aussi bien que d'autres agents classiques de quaternisation.

Les proportions des composants monomères que l'on polymérise sont choisies de sorte que, pour 100 parties du polymère, ce polymère contienne de 20 à 99 parties de motifs prove-

nant du vinyl-pyrrolidone, de 1 à 80 parties de motifs provenant du monomère d'acrylate ou de méthacrylate de di-alcoyl-(inférieur) amino-alcoyle (ou hydroxyalcoyle) et de 0 à 50 parties de motifs provenant de l'autre monomère vinylique copolymérisable suscep-
5 tible d'être copolymérisé avec la vinyl-pyrrolidone.

Les copolymères produits conformément à la présente invention ont généralement un indice K selon Finkenscher compris entre 19 et 150, et plus particulièrement entre 35 et 110, ce qui correspond approximativement à un poids moléculaire compris
10 entre 15.000 et 1.000.000 et plus particulièrement entre 50.000 et 500.000. Les copolymères, sous la forme de leurs sels quaternaires, sont éminemment appropriés comme résines de pulvérisations pour la chevelure, en ce qu'elles forment des pellicules limpides, souples et faciles à éliminer, à la fois à partir de
15 solutions aqueuses et de solutions alcooliques.

On produit généralement les copolymères selon la présente invention en un laps de temps de quelques heures, généralement de dix heures environ.

La préparation des nouveaux copolymères selon la présente
20 invention sera maintenant illustrée à l'aide des exemples spécifiques suivants :

EXEMPLE 1

On produit un copolymère selon la présente invention en utilisant un appareil de polymérisation comprenant un récipient
25 de 5 litres équipé d'un agitateur mécanique, d'un condenseur à reflux d'un thermomètre et d'un tube d'arrivée de gaz. On charge dans le récipient 1225 parties d'éthanol comme solvant et on ajoute 800 parties de vinyl-pyrrolidone et 200 parties de méthacrylate de diméthyl-aminoéthyle, et on commence l'agitation. On
30 ajoute au système une partie d'azo-bis-isobutyronitrile et l'on purge soigneusement le système avec de l'azote. On élève la température du système avec un reflux modéré, à 85°C environ.

On amorce la réaction de polymérisation avec de nouvelles additions des catalyseurs (une partie de chaque), jusqu'à
35 ce que la quantité de monomère résiduelle soit inférieure à 0,6 %. On refroidit ensuite le système à 25°C et on augmente la vitesse de l'agitation.

Pour pouvoir obtenir le dérivé quaternaire du copolymère,

on ajoute 98,3 parties de sulfate de diéthyle à l'aide d'un en-tonnoir à compte-goutte en un laps de temps de 30 minutes. Lorsque la réaction légèrement exothermique de quaternisation s'est achevée, on agite le mélange pendant une nouvelle période de 5 30 minutes. Une analyse du produit obtenu indique qu'il contient 49,19 % de solides avec une teneur résiduelle en monomère de 0,57 %. L'indice K du copolymère est de 74,8 et il présente une viscosité relative telle que mesurée en solution à 1 % dans l'éthanol de 2,837 et une viscosité intrinsèque telle que mesurée 10 en solution à 1 % dans l'éthanol de 1,25, et une viscosité Brookfield de 26.000 cp.

EXAMPLE 2

On répète l'exemple 1, à ceci près qu'on remplace le méthacrylate de diméthyl-aminoéthyle par des quantités pratiquement équivalentes des monomères suivants :

- (a) acrylate de diméthylaminométhyle
- (b) acrylate de diméthylamino-2-hydroxypropyle
- (c) méthacrylate de diéthylamino-2-hydroxyéthyle
- (d) acrylate de diméthylaminobutyle
- 20 (e) acrylate de diéthylaminoctyle
- (f) méthacrylate de diéthylaminolauryle
- (g) méthacrylate de diéthylaminostéaryle

On conduit la polymérisation de la même façon qu'à l'exemple 1, et l'on obtient le copolymère correspondant.

EXAMPLE 3

On répète l'exemple 1, à ceci près que les monomères sont utilisés avec les quantités suivantes :

- a) 800 parties de vinyl-pyrrolidone - 100 parties de méthacrylate de diméthyl-aminoéthyle.
- 30 b) 800 parties de vinyl-pyrrolidone - 300 parties d'acrylate de diméthyl-aminoéthyle.
- c) 800 parties de vinyl-pyrrolidone - 500 parties d'acrylate de diméthyl-aminocéthyle.
- d) 800 parties de vinyl-pyrrolidone - 600 parties d'acrylate de diméthyl-aminoéthyle.

On effectue la polymérisation comme à l'exemple 1. On obtient les copolymères correspondants, la proportion des monomères dictant la proportion des fonctions monomères dans le produit copolymère.

EXEMPLE 4

On répète l'exemple 1 à ceci près que, dans l'addition du méthacrylate de diméthylaminoéthyle, et de vinyl-pyrrolidone, on utilise également les monomères copolymérisables vinyliques 5 suivants :

	a) éther de méthyle et de vinyle	100 parties
	b) éther d'octyle et de vinyle	200 parties
	c) acide méthacrylique	150 parties
	d) méthacrylate de méthyle	300 parties
10	e) styrène	200 parties
	f) acétate de vinyle	100 parties
	g) chlorure de vinylidène	100 parties -
		chlorure de vinyle - 100 parties
	h) méthacrylonitrile	300 parties

15 Les terpolymères ainsi obtenus en suivant la technique de copolymérisation de l'exemple 1, ont tous des poids moléculaires compris entre 15.000 et 1.000.000. On trouve que chacun de ces terpolymères est éminemment utile dans des compositions de pulvérisation pour cheveux, formant des pellicules limpides, 20 souples, faciles à éliminer à la fois à partir de solutions alcooliques et de systèmes aqueux.

EXEMPLE 5

On répète l'exemple 5, à ceci près qu'on utilise les agents de quaternisation suivants à la place du sulfate de di-25 éthyle :

- a) sulfate de diméthyle,
- b) acide éthyl-sulfonique
- c) chlorure de benzyle,
- d) bromure de benzyle,
- 30 e) iodure de benzyle.

On trouve que chacun des copolymères ainsi obtenus selon le processus de l'exemple 1 est éminemment utile comme résine de pulvérisation pour la chevelure.

En plus de leur utilité comme fixatif pour les cheveux, 35 etc., les copolymères quaternisés selon la présente invention, sont éminemment appropriés comme agents de traitement des textiles, à la fois pour des produits tissés et non tissés, lorsqu'on les applique soit par foulardage soit par enduisage. Ils

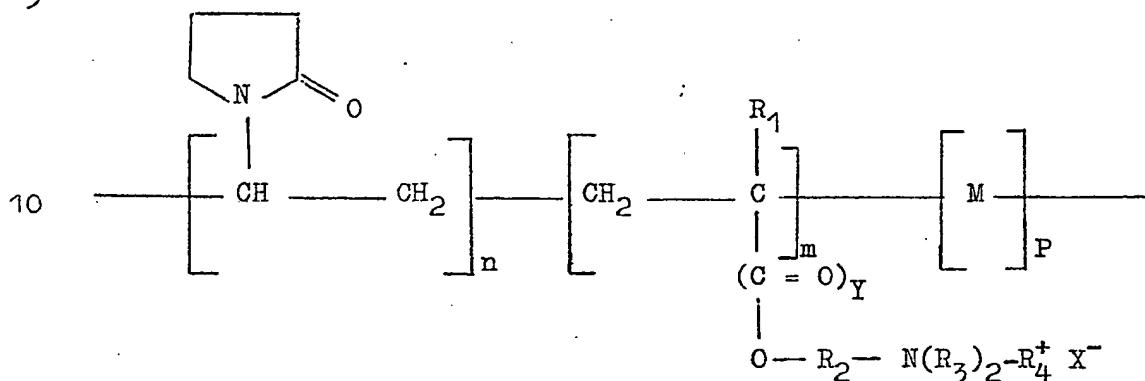
sont susceptibles de fonctionner comme apprêt pour la matière textile soit sur une étoffe terminée, soit sur des fibres ou fils utilisés pour le tissage ou toute autre forme de fabrication du tissu, comme mordant pour les enduits de finition, comme 5 récepteur de teinture, comme biocide non toxique ou comme composant d'adhésifs pour des stratifiés.

En outre, ces copolymères quaternaires ont d'autres applications comme antistatiques, comme agents d'entretien des mains, comme désodorisants, pour éviter le mildiou, etc. Dans 10 toutes ces applications, la substantivité de ces copolymères quaternaires conduit à des avantages importants quant à la simplicité de leur application aussi bien que pour la stabilité du traitement.

- REVENDICATIONS -

1 - Nouveau polymère quaternaire présentant une structure récurrente de formule :

5



15 dans laquelle n, m et p représentent des moles % et un total de 100; n est compris entre 20 et 99 %; m est compris entre 1 et 80 %; p est compris entre 0 et 50 %; y = 0 ou 1; R₁ représente un atome d'hydrogène ou le groupe CH₃; R₂ représente le groupe CH₂CH-CH₂ ou C_xH_{2x} avec x = 2 à 18; R₃ représente le groupe CH₃
20 OH ou C₂H₅; R₄ le groupe CH₃ ou C₂H₅ ou CH₂; X représente un atome de Cl, de Br, d'I, le groupe SO₄, HSO₄ ou CH₃SO₃, et M représente un motif provenant d'un monomère vinylique copolymérisable.

2 - Nouveau polymère quaternisé, selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente un motif récurrent structurel provenant de (a) 40 à 90 moles % de vinyl-pyrrolidone; (b) de 5 à 40 moles % d'un acrylate ou d'un méthacrylate de di-alcoyl-
30 (inférieur)-aminoalcoyle ou d'un acrylate ou d'un méthacrylate de di-alcoyl-(inférieur)-aminohydroxyalcoyle, et (c) de 0 à 50 moles % d'un monomère vinylique copolymérisable avec la vinyl-pyrrolidone.

3 - Nouveau polymère quaternisé selon la revendication 2, 35 caractérisé en ce que le monomère vinylique (c) est choisi parmi les éthers de vinyle et d'alcoyle, les acides acrylique et méthacrylique et leurs esters, les composés aromatiques vinyliques, l'acétate de vinyle, le chlorure de vinylidène, le chlorure de vinyle, l'acrylonitrile et ses dérivés, le méthacrylonitrile et

71 03017

2077143

ses dérivés, l'acrylamide et la méthacrylamide et leurs dérivés N-substitués, et l'acide crotonique et ses esters.

4 - Nouveau polymère quaternisé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composant (b) est le méthacrylate de 5 diméthyl-aminoéthyle.

5 - Un copolymère quaternisé de vinyl-pyrrolidone et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.